

539197 155

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                    2 0 0 3 年    4 月 2 4 日  
Date of Application:

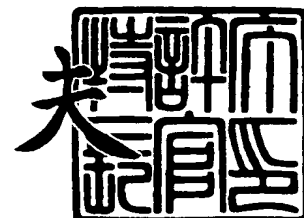
出 願 番 号                    特 願 2 0 0 3 - 1 2 0 3 3 8  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                    [ J P 2 0 0 3 - 1 2 0 3 3 8 ]

出      願      人                    株式会社半導体理工学研究センター  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    2 月    9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 7 9 6 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 189143

【提出日】 平成15年 4月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/768

【発明者】

    【住所又は居所】 広島県東広島市高屋高美が丘8丁目9番3号

    【氏名】 新宮原 正三

【発明者】

    【住所又は居所】 広島県安芸郡府中町桃山2丁目17番11-1105号

    【氏名】 高萩 隆行

【発明者】

    【住所又は居所】 広島県東広島市八本松町飯田2丁目17-3-301

    【氏名】 王 増林

【特許出願人】

    【識別番号】 396023993

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区新横浜三丁目17番地2 友泉新  
横浜ビル6階

    【氏名又は名称】 株式会社半導体理工学研究センター

【代理人】

    【識別番号】 100086405

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 河宮 治

【選任した代理人】

    【識別番号】 100101454

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 山田 卓二

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100112911

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 晴夫

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 163028

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多層配線構造の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 埋め込み型の多層配線構造の製造方法であって、  
絶縁層に孔部を形成する工程と、

少なくとも該孔部の内壁を覆うように、タンタルと窒素を主成分とするバリア  
メタル膜を形成するバリアメタル膜形成工程と、

該バリアメタル膜の表面に形成された酸化膜を除去する除去工程と、

銅を含むめっき液に該バリアメタル膜を浸漬して、該バリアメタル膜上に無電  
解銅めっき膜を形成する無電解めっき工程とを含み、

該バリアメタル膜に含まれる窒素とタンタルの元素組成比 ( $N/Ta$ ) を、0  
. 3 以上で、かつ 1. 5 以下としたことを特徴とする多層配線構造の製造方法。

【請求項 2】 上記元素組成比 ( $N/Ta$ ) を、0. 3 以上で、かつ 1. 0  
以下としたことを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 上記バリアメタル膜形成工程が、タンタルを主成分とする膜  
の表面に窒素プラズマを照射してタンタルを窒化するプラズマ窒化工程であるこ  
とを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 上記除去工程が、上記酸化膜を除去して、上記孔部の内壁全  
面を覆うように上記バリアメタル膜を残す工程であることを特徴とする請求項 1  
又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 5】 上記除去工程が、フッ化水素酸と硝酸の混合液、又はフッ化  
水素酸の希釈液に上記バリアメタル膜を浸漬し、上記酸化膜を選択的に除去する  
工程であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 6】 上記無電解めっき工程が、還元剤としてグリオキシル酸を用  
いためっき液に、上記バリアメタル膜を浸漬する工程であることを特徴とする請  
求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 7】 更に、上記無電解銅めっき膜をシード層に用いた電解めっき  
で、該無電解銅めっき膜上に電解銅めっき膜を形成する工程を含むことを特徴と  
する請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、多層配線構造の製造方法に関し、特に、埋め込み型の多層配線構造の製造方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

従来のダマシンプロセスを用いた、埋め込み型の多層配線構造の製造方法では、微細化が進み、配線を埋め込むビアホールのアスペクト比が大きくなるにつれて、ビアホール内におけるボイドの発生が問題となっていた。

これに対して、ビアホール内に形成したTa<sub>2</sub>N<sub>5</sub>のバリア層上に、Pd等の触媒を用いることなく銅のめっきを行なう置換めっき法が提案されている（例えば、非特許文献1参照。）。

**【0003】**

置換めっき法は、めっき溶液中で、下地金属の酸化還元電位がめっき溶液中の銅の酸化還元電位より低い場合に、下地金属イオンがめっき溶液中に酸化溶解し、逆にめっき溶液中の銅イオンが還元析出するものである。

多層配線構造の下地金属（バリアメタル）にTa<sub>2</sub>N<sub>5</sub>を用いた場合は、下地金属を無電解銅めっき液に浸漬するのみで、銅の置換めっきが可能である。また、銅の析出後は自己触媒めっきが可能であるため、きわめて簡単な工程で、下地金属上に無電解銅めっき膜を堆積することができる。

**【0004】**

図3は、置換めっき法を用いた、従来の多層配線構造の製造工程の断面図であり、かかる製造工程は、以下の工程1～5を含んでいる。

**【0005】**

工程1：図3（a）に示すように、下層配線2を含み、酸化シリコンからなる層間絶縁層1の上に、同じく酸化シリコンからなる層間絶縁層3を形成する。次に、層間絶縁層3をエッチングしてビアホール（孔部）4を形成し、更に、スパッタ法を用いて、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>からなるバリアメタル膜（下地金属）15を全面に形成

する。

【0006】

工程2:図3(b)に示すように、バリアメタル膜15が大気中に晒されることにより、バリアメタル膜15の表面が酸化され、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>の自然酸化膜16が形成される。

【0007】

工程3:図3(c)に示すように、バリアメタル膜15の表面に形成された自然酸化膜16をエッチングで除去する。

【0008】

工程4:図3(d)に示すように、銅を含むめっき液に浸漬して、置換めっき法により無電解銅めっき膜17を形成する。

【0009】

工程5:図3(e)に示すように、更に、電解めっき法を用いて電解銅めっき膜18を形成する。以上の工程で、多層配線構造200が完成する。

【0010】

【非特許文献1】

Zenglin Wang, Hiroyuki Sakaue, Shoso Shingubara and Talayuki Takahagi "Electroless Plating of Cu Initiated by Displacement Reaction on Metal-Nitride Diffusion Barriers" Electrochem. Solid-State Letters, 6 (3) (2003) C38-C41

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、置換めっき法を用いた場合でも、微細化が進み、例えば配線の線幅が100nm以下のように細くなると、ビアホール内にボイドが発生するという問題が生じた。そこで、発明者らはボイドの発生原因について検討した結果、以下のような知見を得た。

即ち、微細化が進むにつれ、バリアメタル膜15の膜厚も薄くなる。このため、工程2において、底面に比べて膜厚の薄い側壁のバリアメタル膜15は、全て自然酸化膜16となってしまう、工程3で自然酸化膜16を除去した場合、側壁

にはバリアメタル膜 15 が残らなくなる。

この結果、工程 4 の無電解めっき工程で、ビアホール 4 の側壁にはめっき膜が形成されず、ボイド 19 の発生原因となる。

#### 【0012】

例えば、ITRS 半導体ロードマップによると、バリアメタル膜の膜厚は、65 nm 線幅世代で 8 nm、45 nm 線幅世代で 5 nm となる。このため、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub> のバリアメタル膜 15 の表面に形成される自然酸化膜（酸素リッチ層）16 の膜厚が 5 nm を越えると、ボイドが発生してしまう。特に、スパッタ法を用いてバリアメタル膜 15 を形成した場合、ビアホールの側壁のバリアメタル膜 15 の膜厚が薄くなるため、ボイドの発生が著しい。

#### 【0013】

そこで、本発明は、微細配線を有する LSI 用多層配線構造において、バリアメタル膜の表面に形成される自然酸化膜の膜厚を薄くし、ボイドの発生を防止した多層配線構造の製造方法の提供を目的とする。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、埋め込み型の多層配線構造の製造方法であって、絶縁層に孔部を形成する工程と、少なくとも該孔部の内壁を覆うように、タンタルと窒素を主成分とするバリアメタル膜を形成するバリアメタル膜形成工程と、該バリアメタル膜の表面に形成された酸化膜を除去する除去工程と、銅を含むめっき液に該バリアメタル膜を浸漬して、該バリアメタル膜上に無電解銅めっき膜を形成する無電解めっき工程とを含み、該バリアメタル膜に含まれる窒素とタンタルの元素組成比 ( $N/Ta$ ) を、0.3 以上で、かつ 1.5 以下としたことを特徴とする多層配線構造の製造方法である。

かかる元素組成比のバリアメタル膜を用いることにより、バリアメタル膜上に形成される自然酸化膜の膜厚を、例えば 1 nm 以下のように薄くできる。また、配線層としても良好な抵抗値とすることができる。

#### 【0015】

上記元素組成比 ( $N/Ta$ ) は、好適には、0.3 以上で、かつ 1.0 以下で

ある。

#### 【0016】

上記バリアメタル膜形成工程は、タンタルを主成分とする膜の表面に窒素プラズマを照射してタンタルを窒化するプラズマ窒化工程であっても良い。

#### 【0017】

上記除去工程は、上記酸化膜を除去して、上記孔部の内壁全面を覆うように上記バリアメタル膜を残す工程である。全面にバリアメタル膜を残すことにより、めっき工程におけるボイドの発生を防止できる。

#### 【0018】

上記除去工程は、フッ化水素酸と硝酸の混合液、又はフッ化水素酸の希釈液に上記バリアメタル膜を浸漬し、上記酸化膜を選択的に除去する工程であることが好ましい。

#### 【0019】

上記無電解めっき工程は、還元剤としてグリオキシル酸を用いためっき液に、上記バリアメタル膜を浸漬する工程であることが好ましい。

#### 【0020】

本発明は、更に、上記無電解銅めっき膜をシード層に用いた電解めっきで、該無電解銅めっき膜上に電解銅めっき膜を形成する工程を含むものであっても良い。

#### 【0021】

##### 【発明の実施の形態】

実施の形態 1.

図 1 は、本実施の形態 1 にかかる多層配線構造の製造工程の断面図である。図 1 中、図 3 と同一符号は、同一又は相当箇所を示す。かかる製造工程は、以下の工程 1～5 を含む。

#### 【0022】

工程 1：図 1 (a) に示すように、酸化シリコンからなり、下層配線 2 を含む層間絶縁層 1 の上に、同じく酸化シリコンからなる層間絶縁層 3 を形成する。次に、層間絶縁層 3 をエッチングしてビアホール（孔部）4 を形成する。



## 【0023】

続いて、スパッタ法を用いて、Ta<sub>2</sub>Nからなるバリアメタル膜（下地金属）5を全面に形成する。スパッタガスには、例えばArとN<sub>2</sub>の混合ガスを用いる。窒素分圧等のスパッタ条件を調整して、バリアメタル膜5の元素組成比（N/Ta）を、0.3以上で、かつ1.5以下となるように制御する。より好ましくは0.3以上で、かつ1.0以下となるように制御する。このようにスパッタ法でバリアメタル膜5を形成した場合、ビアホール4の底部での膜厚に比べて、側壁での膜厚は薄くなる。例えば、底部の膜厚が10nm程度の場合、側壁の膜厚は2nm程度である。

## 【0024】

図2は、Ta<sub>2</sub>Nからなるバリアメタル膜5の元素組成比（N/Ta）を0から1.65まで変化させた場合、バリアメタル膜5を大気中に放置した時間と、表面に形成される自然酸化膜（TaO<sub>x</sub>）6の膜厚との関係である。

図2からわかるように、N/Taが0.30の場合、大気中に15日放置しても、自然酸化膜6の膜厚は1nm程度である。実際の製造工程では、バリアメタル膜5が大気に晒される時間は数分程度と短いため、かかる元素組成比のバリアメタル膜5を用いることにより、自然酸化膜6の膜厚を1nm以下に制御できる。

## 【0025】

なお、バリアメタル膜5の元素組成比（N/Ta）を1.5より大きくすると、Ta<sub>2</sub>Nの電気抵抗率が著しく高くなる。このため、配線材料として使用するためには、Ta<sub>2</sub>Nの元素組成比（N/Ta）は1.5以下が好ましく、更に好適には1.0以下である。

また、ここでは、Ta<sub>2</sub>Nからなるバリアメタル膜5をスパッタ法で形成したが、ALD（Atomic Layer Deposition）法、CVD法等を用いて形成しても構わない。

## 【0026】

工程2：図1（b）に示すように、バリアメタル膜5が大気に晒されることにより、バリアメタル膜5の表面が酸化され、Ta<sub>2</sub>Nの自然酸化膜6が形成される。

。ここでは、バリアメタル膜 5 の元素組成比 ( $N/Ta$ ) は、0.3 以上で、かつ 1.5 以下となるように制御されている。このため、バリアメタル膜 5 が酸化されて形成される自然酸化膜 6 の膜厚は約 1 nm 以下となる。

上述のように、ビアホール 4 の側壁に形成されるバリアメタル膜 5 の膜厚は 2 nm 程度であるため、膜厚が約 1 nm の自然酸化膜 6 が形成されても、ビアホール 4 の側壁には酸化されていないバリアメタル膜 5 が、約 1 nm の膜厚で残る。

#### 【0027】

工程 3：図 1 (c) に示すように、バリアメタル膜 5 の表面に形成された自然酸化膜 6 をエッチングで除去する。エッチングには、フッ化水素酸と硝酸の混合液、又はフッ化水素酸を純水で 10 倍以上に希釈した溶液を用いる。これにより、バリアメタル膜 5 に損傷を与えることなく自然酸化膜 6 のみを選択的に除去できる。

具体的には、例えば、 $HF:HNO_3:H_2O=1:1:30$  で混合した水溶液をエッチング溶液に用いる。エッチング溶液の温度は約 25℃、エッチング時間は約 3 分である。かかるエッチング工程により、図 1 (c) に示すように、ビアホール 4 の底面および側壁、並びに層間絶縁層 3 の上面に、表面の自然酸化膜 6 が除去されたバリアメタル膜 5 が残される。

#### 【0028】

工程 4：図 1 (d) に示すように、銅を含むめっき液に浸漬して、無電解めっきを行う。めっき液の主成分は、硫酸銅、グリオキシル酸（還元剤）、エチレンジアミン四酢酸（錯化剤）、ビピルジン（安定剤）である。また、めっき条件は、例えば、溶液の pH が 12、溶液の温度が 70℃である。

かかる無電解めっきにより、直径 100 nm、アスペクト比（深さ／直径）が 8 程度のビアホールであれば、図 1 (d) に示すような、均一な無電解銅めっき膜 7 を形成できる。無電解銅めっき膜 7 の膜厚は、約 10 nm である。

なお、バリアメタル膜 5 と無電解銅めっき膜 7 との密着性は高く、化学機械研磨 (CMP) にも十分に耐えうる。

#### 【0029】

工程 5：図 1 (e) に示すように、更に、電解めっき法を用いて、電解銅め

き膜 8 を形成する。電解めっきには、硫酸銅を主成分とするめっき溶液が用いられる。

以上の工程で、図 1 (e) に示すように、ビアホール 4 がボイド無しに、銅で埋め込まれた多層配線構造 100 が得られる。

### 【0030】

実施の形態 2.

本実施の形態 2 にかかる多層配線構造の製造方法は、上述の実施の形態 1 の製造方法と、バリアメタル膜 5 の形成工程（工程 1）が異なるが、他の工程は同様である。

### 【0031】

即ち、本実施の形態 2 にかかる製造方法では、Ta-N からなるバリアメタル 5 を形成するにあたり、真空チャンバ内で、まず、スパッタ法又は CVD 法を用いて Ta 膜を形成する。

続いて、真空チャンバの真空状態を維持したままで、Ta 膜の表面に窒素プラズマを照射して窒化し、Ta 膜の表面近傍を Ta-N 膜とする。かかる窒化工程において、Ta-N 膜中の N と Ta の元素組成比（N/Ta）が、0.3 以上で、かつ 1.5 以下となるように、好適には、0.3 以上で、かつ 1.0 以下となるように窒化条件を制御する。

### 【0032】

具体的には、真空チャンバ内に、窒素を導入して 10 mTorr にした後、誘導結合プラズマを形成する。多層配線構造を形成するウエハを載せた基板には、-50 V 程度の直流バイアスを印加する。かかる条件を用いて Ta 膜の表面近傍の窒化を行なう。

かかる条件を用いることにより、Ta 膜の表面から約 2 ~ 4 nm 程度の深さで N と Ta の元素組成比（N/Ta）が、0.3 以上で、かつ 1.5 以下となる Ta-N 膜が形成される。

### 【0033】

実施の形態 1 で述べたように、かかる元素組成比を有する Ta-N 膜は、2 週間程度、大気中に放置しても、表面が酸化されて形成される自然酸化膜の膜厚は 1

nm以下となる（図1（b）参照）。

#### 【0034】

以下、実施の形態1に示す工程3～5（図1（c）～（e）参照）を行なうことにより、多層配線構造100を得ることが出来る。

#### 【0035】

なお、実施の形態1、2では、バリアメタル膜5の材料としてTa<sub>2</sub>Nを用いる場合について説明したが、Ta及びNを主成分とする他のTa<sub>2</sub>N系材料を用いても構わない。

#### 【0036】

##### 【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明にかかる多層配線構造の製造方法では、バリアメタル膜の表面における自然酸化膜の形成を抑制できる。これにより、ボイドの発生を抑えた埋め込み配線の形成が可能となる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態1にかかる多層配線構造の製造工程の断面図である。

【図2】 バリアメタル膜の元素組成比（N／Ta）を変えた場合の、バリアメタル膜を大気中に放置した時間と、表面に形成される自然酸化膜（Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>）の膜厚との関係である。

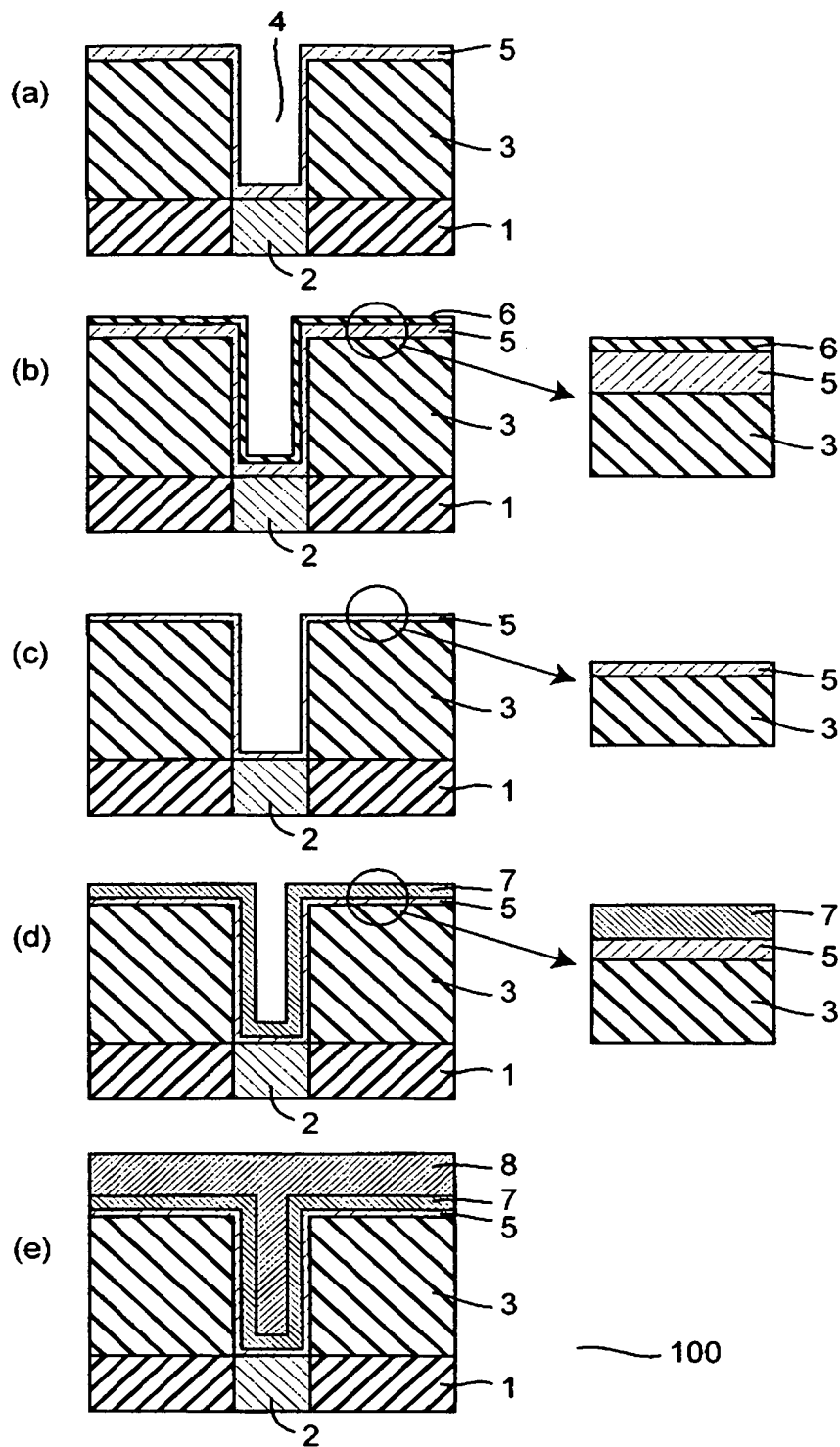
【図3】 従来の多層配線構造の製造工程の断面図である。

##### 【符号の説明】

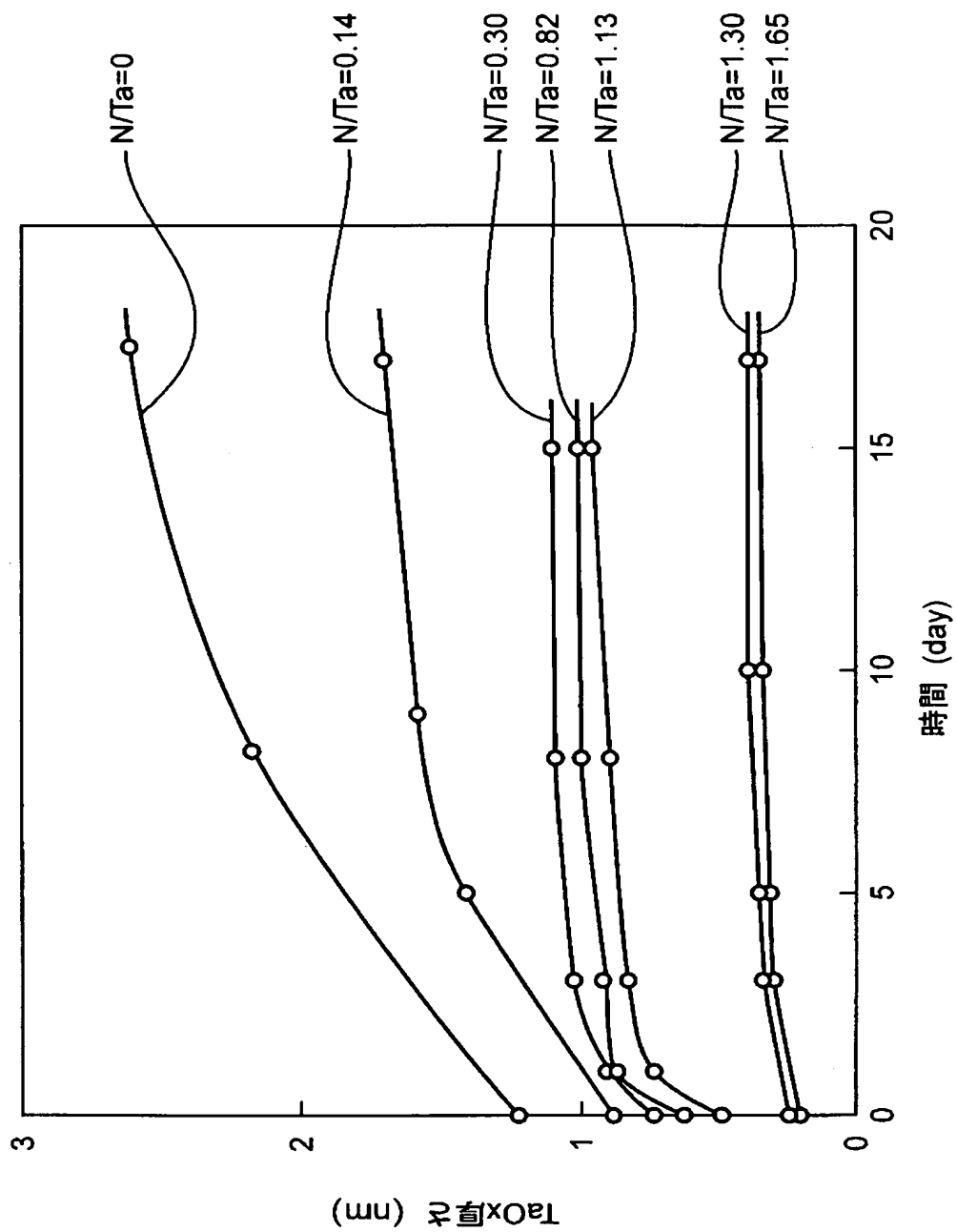
1 層間絶縁層、2 下層配線、3 層間絶縁層、4 ビアホール、5 バリアメタル膜、6 自然酸化膜、7 無電解銅めっき膜、8 電解銅めっき膜、100 多層配線構造。

【書類名】 図面

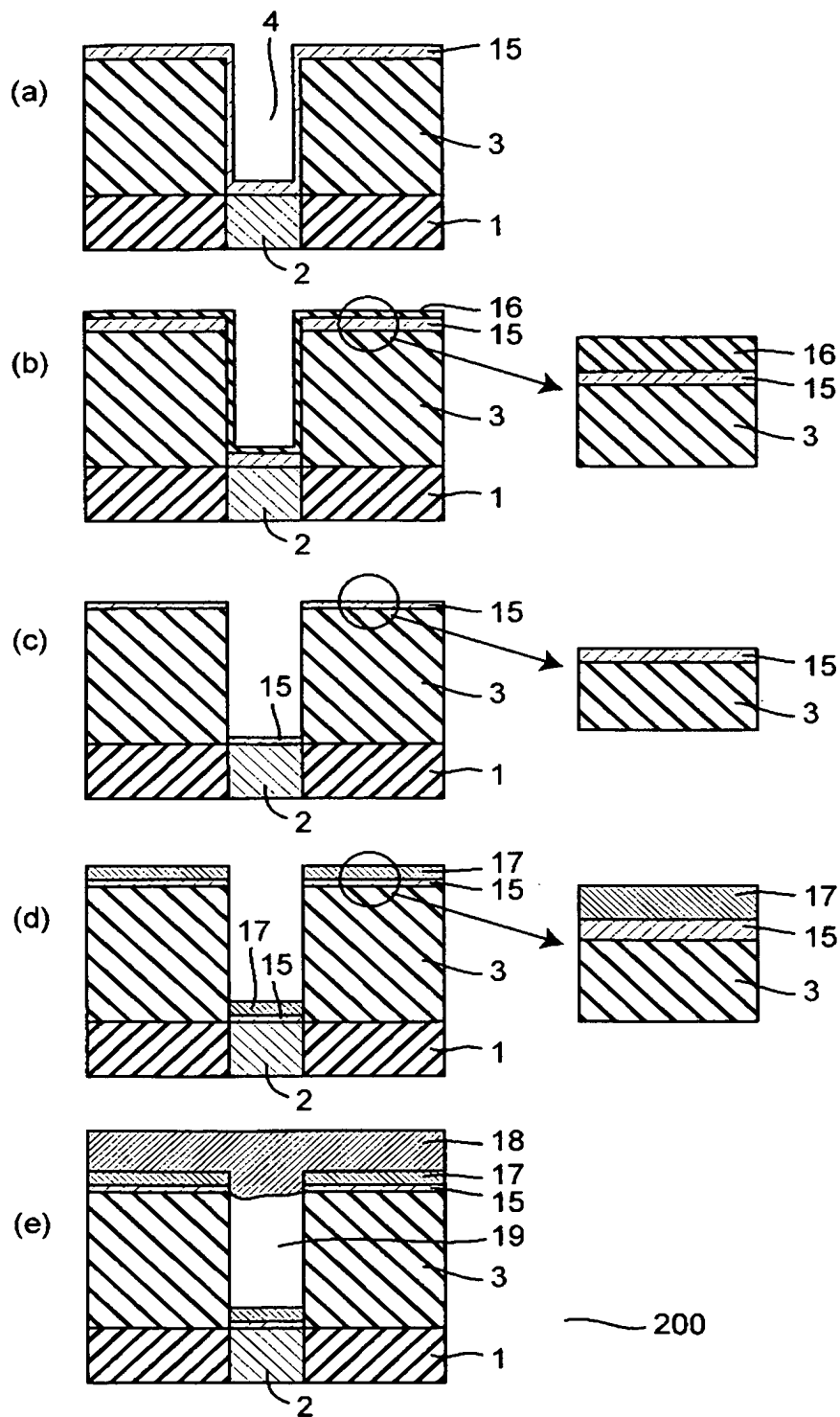
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 バリアメタル膜の表面に形成される自然酸化膜の膜厚を薄くし、ボイドの発生を防止した多層配線構造の製造方法を提供する。

【解決手段】 埋め込み型の多層配線構造の製造方法において、絶縁層に孔部を形成する工程と、少なくとも孔部の内壁を覆うように、タンタルと窒素を主成分とするバリアメタル膜を形成する工程と、バリアメタル膜の表面に形成された酸化膜を除去する工程と、銅を含むめっき液にバリアメタル膜を浸漬してバリアメタル膜上に無電解銅めっき膜を形成する工程とを含み、バリアメタル膜に含まれる窒素とタンタルの元素組成比（N／Ta）を、0.3以上で、かつ1.5以下とする。

【選択図】 図1



特願 2 0 0 3 - 1 2 0 3 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 3 9 6 0 2 3 9 9 3 ]

1. 変更年月日 2 0 0 1 年 3 月 2 3 日

[変更理由] 住所変更

住 所 神奈川県横浜市港北区新横浜 3 丁目 1 7 番地 2 友泉新横浜ビル 6 階

氏 名 株式会社半導体理工学研究センター